



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10110225 A**(43) Date of publication of application: **28.04.98**

(51) Int. Cl.
C22C 1/00
C22C 14/00
C22C 27/02
C22C 27/06
C22C 30/00
C22F 1/18
// C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00

(21) Application number: **08281822**(22) Date of filing: **03.10.96**(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP AGENCY
OF IND SCIENCE & TECHNOL**(72) Inventor: **IBA HIDENORI
AKIBA ETSUO****(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS
PRODUCTION**

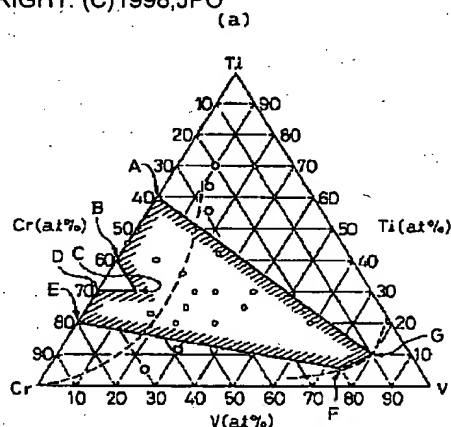
200hr.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce hydrogen storage alloy excellent in activation and the quantity of hydrogen to be occluded and discharged by enabling the control of a fine structure formed by spinodal decomposition for improving the flatness of the discharge equilibrium pressure in the region of practical temp. and pressure in particular.

SOLUTION: This hydrogen storage alloy is the one having a compsn. expressed by the general formula of $Ti_xCr_yV_z$ [where (x), (y) and (z) and denotes by atomic %, and $x+y+z=100$], is in the range in which body-centered cubic structural phases appear and also spinodal decomposition occurs with the exception of C14 (one kind of representative structure of Laves phases-MgZn₂ type crystal structure) single phase regions, composed of a regular periodic structure formed by spinodal decomposition, and whose apparent lattice constant is regulated to 0.2950 to 0.3060nm. The producing method is composed of solution treatment at 700 to 1500°C for 1min to 100hr and cooling treatment and/or aging treatment at 350 to 1200°C for 1min to



(b)

	(at%)		
	Ti	Cr	V
A	60	40	0
B	40	60	0
C	30	60	10
D	30	70	0
E	20	80	0
F	5	20	75
G	10	10	80

(51)Int.Cl.⁸
 C 2 2 C 1/00
 14/00
 27/02 1 0 1
 27/06
 30/00

F I
 C 2 2 C 1/00 N
 14/00 A
 27/02 1 0 1 Z
 27/06
 30/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-281822
 (22)出願日 平成8年(1996)10月3日

(71)出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74)上記1名の代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)
 (71)出願人 000001144
 工業技術院長
 東京都千代田区鍛冶が関1丁目3番1号
 (74)上記1名の復代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)
 (72)発明者 射場 英紀
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

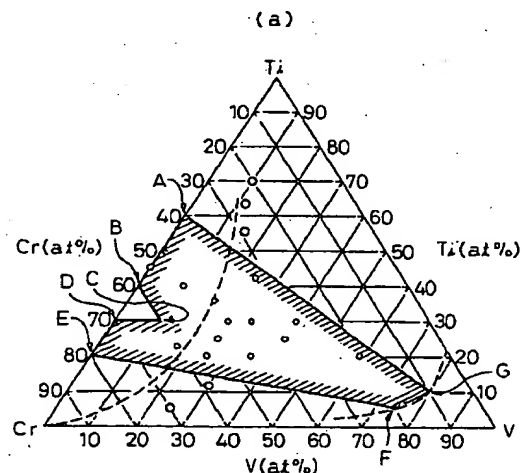
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に実用的な温度と圧力域での放出平衡圧の平坦性を改善のためにスピノーダル分解により形成した微細構造の制御を可能として、活性化および吸放出量に優れた水素吸蔵合金およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 組成が一般式、 $Ti_x Cr_y V_z$ (但し、 x, y, z は原子%表示、 $x+y+z=100$)で表され、C14 (ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_2$ 型結晶構造)単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造からなり、見かけ上の格子定数が $0.2950nm$ 以上で、 $0.3060nm$ 以下であり、製造法は、 $700 \sim 1500^{\circ}C$ で、1分~100時間の溶体化処理と、冷却処理および/または $350 \sim 1200^{\circ}C$ で、1分~200時間の時効処理からなることを特徴とする。



(b)

	Ti (at%)	Cr (at%)	V (at%)
A	60	40	0
B	40	60	0
C	30	60	10
D	30	70	0
E	20	80	0
F	5	20	75
G	10	10	80

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成が一般式、 $Ti_x Cr_y V_z$ (但し、 x, y, z は原子%表示、 $x+y+z=100$)で表され、C14 (ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_2$ 型結晶構造)単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、該スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造を有し、見かけ上の格子定数が0.2950nm以上で、0.3060nm以下である該体心立方構造相を主相として有することを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 請求項1に記載の組成が、 $Ti-Cr-V$ 三元系状態図の図1で示される点A, B, C, D, E, FおよびGからなる線分で囲まれる範囲内 (但し、線分上を含む)にあることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項3】 請求項1または2に記載の $Ti-Cr-V$ 三元系合金を溶解・ castingし、該 castingインゴットに700~1500℃で、1分~100時間の溶体化処理を施す工程と、次に冷却処理する工程と、さらに350~1200℃で、1分~200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の $Ti-Cr-V$ 三元系合金を溶解・ castingし、該 castingインゴットに700~1500℃で、1分~100時間の溶体化処理を施す工程と、次に350~1200℃で、1分~200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に平衡圧の平坦性 (プラト部平坦性)を改善するためスピノーダル分解により形成した微細構造の制御を可能とした活性化および吸放出量に優れた水素吸蔵合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 地球環境問題の観点から、化石燃料に替わる新しいエネルギーとして、太陽熱、原子力、水力、風力、地熱、廃熱の再利用などが、提案されている。しかし、いずれの場合も、そのエネルギーをどのように貯蔵し、輸送するかが共通の問題となっている。太陽熱や水力を使って水を電気分解し、これによって得られた水素をエネルギー媒体として用いるシステムは、原料が水であり、エネルギーを消費してできる生成物がまた水であるという点で、究極のクリーンエネルギーといえる。

【0003】 この水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、その体積密度は、液体あるいは固体水素とほぼ同等かあるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、V, Nb, TaやTi-V合金などの体心立方構造 (以下BCC構造と呼称する)の金属は、すでに実用化されているLaNi₅など

のAB₅型合金やTiMn₂などのAB₂型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することは古くから知られていた。これは、BCC構造では、その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、計算による水素吸蔵量が $H/M=2.0$ (原子量50程度のTiやVなど合金では約4.0wt%)と極めて大きいためである。

【0004】 純バナジウム合金においては、結晶構造から計算された値とほぼ同じ約4.0wt%を吸蔵し、その約半分を常温常圧下で放出する。同じ周期表の5A族の元素のNbやTaにおいても同様に大きな水素吸蔵量と良好な水素放出特性を示すことが知られている。V, Nb, Taなどの純金属では、非常にコストが高いため、水素タンクやNi-MH電池などある程度の合金量を必要とする工業的な応用においては現実的でない。そこで、Ti-VなどのBCC構造を有する成分範囲の合金において、その特性が調べられてきた。しかし、これらのBCC合金では、V, Nb, Taにおいても問題とされている反応速度が遅い、活性化が困難という点に加えて、実用的な温度・圧力では吸蔵するのみで放出量は少ない等の新しい問題点も生じている。この結果としてBCC相を主たる構成相とする合金は、いまだ実用には至っていない。

【0005】 これまでの合金化による特性制御の試みは、AB₅型、AB₂型あるいはBCC型のいずれにおいても成分設計により行われてきた。しかし成分の設定範囲はいずれの例においても金属間化合物単相やBCC固溶体単相の範囲を越えるものではなかった。この分野の公知技術として、特開平7-252560号公報には、五元素以上の組成から構成される結晶構造が体心立方構造であって、 $Ti-Cr$ 系を基本に $Ti_{100-x-y-z}Cr_xA_yB_z$ 、AがV, Nb, Mo, Ta, Wの一種と、BがZr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの二種以上からなる合金が開示されている。その効果として、格子定数の最適化だけでは十分に水素吸蔵効果が期待できなく、さらに空隙に配置可能なる仮想球の大きさが半径で、0.33Å以上の場合に水素吸蔵量は大幅に増大することが開示されている。しかし、本公報にはスピノーダル分解している領域を利用する認識はなく、格子定数の規定に留まっている。

【0006】 また、前記従来技術のような五元系のBCC構造の合金では、その金属組織は多相であるにも関わらず、固溶体単相としての取扱で整理している。このように従来では、二相以上の合金の金属組織に注目しこれを制御することに言及したものはなく、単相以外については全く開示されていない。その効果においても、反応速度や活性化条件などを緩和するものの、放出特性自体の改善つまり放出の温度や圧力条件の緩和には至っていない。このように従来では、多相化技術に注目しこの影響を把握し、さらにこれを制御して、容量の大幅な増大や吸放出条件を緩和する技術は実現されていない。その

ため、多相化の制御技術によってこれら特性をさらに改善可能なる水素吸蔵合金の技術開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実用的な温度と圧力域で水素吸蔵合金の平衡圧の平坦性を改善するために、下記の点からTi-Cr-V系の化学成分および熱処理の最適化をはかり、エネルギーキャリアとして有効に利用できる画期的な高容量合金を提供することである。

(1) 平坦性（プラト部平坦性）に大きく影響する合金内部歪みと構造との関係からこれらを最適化し、構成相の複合則以上の水素吸蔵量を得る。

(2) 多相における変調構造の波長および振幅の制御要因を明確にして、実プロセスにおいて構造最適化の制御を可能とする。さらに、本発明の他の目的は、BCC相でのスピノーダル分解を生ずる範囲を前提に、前記構造の改善に最も適した化学成分を検討し、高機能構成相を有する合金を提供する。また、本発明の別の目的は、二相分離状態での構造の最適化を評価するために、新規な構造解析ソフトを利用した評価法に基づく合金を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、組成が一般式、 $Ti_xCr_yV_z$ （但し、 x, y, z は原子%表示、 $x+y+z=100$ ）で表され、C14（ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_2$ 型結晶構造）単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、前記スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造を有し、見かけ上の格子定数が0.2950nm以上で、0.3060nm以下である前記体心立方構造相を主相として有することを特徴とする水素吸蔵合金によって達成される。

【0009】また、上記の目的は、前記組成が、Ti-Cr-V三元系状態図の図1で示される点A、B、C、D、E、FおよびGからなる線分で囲まれる範囲内（但し、線分上を含む）にあることを特徴とする水素吸蔵合金によっても達成される。さらに、上記の目的は、前記Ti-Cr-V三元系合金を溶解・铸造し、前記铸造インゴットに700～1500℃で、1分～100時間の溶体化処理を施す工程と、次に冷却処理する工程と、さらに350～1200℃で、1分～200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0010】さらに、上記の目的は、前記Ti-Cr-V三元系合金を溶解・铸造し、前記铸造インゴットに700～1500℃で、1分～100時間の溶体化処理を施す工程と、次に350～1200℃で、1分～200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】発明者等は、これまでの多数の実験から、BCC合金のなかでも、その内部でスピノーダル分解により、ナノオーダの微細な二相に規則的に分解した合金において、水素放出特性が著しく改善されるとの知見を得た。Ti、CrおよびV系においては、結晶構造がBCCで、スピノーダル分解により形成し特定の結晶方位に成長した格子定数の異なる二相は、1.0nmから100nmの間隔で周期的構造を有する。この規則的なナノオーダ周期構造により、BCC金属が構造的に持つ大きな水素吸蔵量を、実用的な温度と圧力域で放出させ、かつ活性化条件を緩和し、反応速度を改善する。この知見に基づく本発明の第1発明は、スピノーダル分解を起こすBCC合金の二相の界面は、水素原子の移動を速め、反応速度の改善、活性化の容易さが達成される。また、界面近傍では、二相間の整合歪により水素化物の安定性が下がっており、このことが水素放出特性の改善につながっていると推測される。

【0012】このスピノーダル分解による変調構造組織の成長は、初期段階の濃度ゆらぎから濃度振幅を増大させるスピノーダル分解期と、これにより形成した変調構造の波長を増大させる波長増大期に分けることができる。Ti-Cr-V系およびTi-Mn-V系においては、スピノーダル分解期の反応が非常に速く、例えば铸造凝固時や熱処理後の焼き入れ時に、この反応は完了し、既に変調構造が形成する。本発明では、既に分解完了後の、濃度波長の増大をコントロールすることによって、水素吸蔵量および放出特性および特にプラト平坦性の制御を可能とした。

【0013】第2発明は、Ti-Cr-V系状態図（図1(a)）を参照して、請求の範囲を示したものである。各点A、B、C、D、E、FおよびGの成分値は図1(b)に示され、本発明の範囲は各線分上を含め各点で囲まれた斜線の領域とするものである。この図で、AGは見かけ上の格子定数（二相の平均格子定数）が0.3060nmの境界線であり、EFは見かけ上の格子定数（二相の平均格子定数）が0.2950nmの境界線である。この両直線間の範囲外では後述のごとく、水素吸蔵量および放出特性の両特性を満足することはできないため、本発明は両直線間の範囲内に限定する。

【0014】このことは、微細組織と水素吸蔵量および放出特性とが関係する要因として、

①濃度振幅の増大により、形成した二相の濃度が元の合金濃度とは異なること、

②二相の界面は、スピノーダル分解期には整合界面であって、そのため界面には二相の格子定数のミスフィット分だけ格子歪みを生じていることが考えられる。これらの要因と実際の水素吸蔵特性に対する効果のメカニズムについては、次のように考えられる。

【0015】前述のように、二相の濃度が異なるため、互いに格子定数が5/100nm程度ずれており、この

ことによって生ずる水素吸放出の平衡圧の変化は、極めて大きくなる。すなわち、格子定数が大きく、低い平衡圧で吸蔵するTiリッチ相と、格子定数が小さく高い平衡圧で吸蔵するVリッチ相との二相が混合することになる。このような二相混合では通常は、各々の平衡圧で二段プラトを形成するが、本発明合金では、常圧で使用可能な圧力範囲で平坦なプラトを形成している。これは、互いの界面が整合で連続的であり、これがナノオーダーで二相混合しているため、水素吸放出特性もまた連続的になったものと考えられる。

【0016】また、図中のBCDの領域は、C14 (TiCr₂) 単相領域であって、本発明はこの範囲は除外している。従来のC14相型合金には、BCC相を含むとの報告がいくつかあるが、これらの水素の吸放出は、主相のラーベス相部が機能しているだけで、BCC相部は、微粉化防止による耐久性向上程度の作用しか行っていないものであった。さらに、FGはスピノーダル分解の生ずる限界を示すもので、この範囲外ではスピノーダル分解は起こらない。なお、この図で前記BCD域の近傍側では、C14相+BCC相であって、それより純V側では(図中2本の点線の内、左側の点線よりV側) BCC相単相となっている。

【0017】本発明のスピノーダル分解相が主な相として存在し、この規則的な周期構造を有する二相が主として水素吸蔵作用を行うものであれば、異なる構造の第3の相が混在したり、あるいは、異なる構造のマトリックス中にコロニー状に存在する相がスピノーダル分解相であってもよい。

【0018】以下に、第3発明および第4発明の限定理由についてさらに詳述する。本発明の三元系を構成する二元系のTi-Cr系においては、その二元系状態図から、低温域では六方晶のα相が形成するが、スピノーダル分解域は比較的広く、この分解域から急冷するような特定の製造条件でなくともスピノーダル反応は起こる。しかし、Ti-V系ではその領域が狭く、急冷等の手段でないと分解させるのは困難となる。

【0019】一方、Cr-V系は全率型固溶体を形成するので、本発明の合金設計では三元系状態図に替えて二元系状態図に基づいて、すなわちTi-Cr系およびTi-V系を参照することで十分に設計することが可能と考える。まず、本発明においては、スピノーダル分解を起こさせるために、铸造材において合金元素を一旦溶体化し、これをスピノーダル分解の生ずる二相分離領域内で熱処理する。これは铸造まま材における微細組織においては、二相の分離は確認できるものの、特定の結晶方位への周期構造は確認されなかったことによる。このような組織の規則化には、凝集反応を促進するための熱的な駆動力が必要となり、具体的には二相分離領域内での熱処理で実現する。

【0020】この熱処理の作用については、さらに次の

ように敷衍できる。前述のように二相の界面で生じている格子歪が、水素化により生ずる水素化歪の分布状態を変化させる。特に、本発明のようなBCC構造の合金においては、水素化によって生ずる歪が水素吸蔵および放出の圧力差(ヒステリシス)に大きな影響を及ぼす。本発明のように微細構造をもつ合金においては、このような初期の歪を熱処理により制御できるため、ヒステリシスの小さい最適な歪分布を作り出すことが可能となる。

【0021】本発明においては、700℃未満では溶体化処理効果が得難くなり、一方、1500℃超の場合は溶体化処理効果が飽和する傾向にあり、このため700～1500℃に限定する。また、溶体化処理において、その処理時間として、1分未満では溶体化処理効果が不十分であり、100時間超では溶体化処理効果が飽和する傾向にありこれ以下で十分である。このため1分～100時間に限定する。この容体化処理により均質化処理も行われる。

【0022】この容体化処理後の処理として冷却処理および/または350～1200℃の時効処理を、単独または組み合わせて行っていく、また好ましくは冷却処理は焼入れ処理である。冷却処理の前に、容体化処理温度より低い温度で保持することもあり得る。また、時効処理が行われない場合には、容体化処理は均質化処理と同義である。

【0023】スピノーダル分解は、核生成-成長型の二相分離とは異なり、固溶体内部での溶質濃度ゆらぎから始まるため、極めて均一にかつ急速に分解が進行する。スピノーダル分解により形成した二相は、一般的には変調構造とよばれ、成分や熱処理などの製造条件により数nmから数十nmまで制御することが可能である。また相互の二相は整合関係にあり、格子定数のミスフィット分だけ界面に整合歪を生ずる。本発明はこの整合歪を、水素化物の不安定性に寄与するものとして利用するものである。

【0024】さらに、本発明におけるスピノーダル分解により形成した周期構造とは、(1)スピノーダル分解により形成中の濃度ゆらぎの状態、(2)スピノーダル分解は完了し、濃度振幅が一定になった状態、(3)凝集反応によりその波長が増大する状態までを意味する。本発明の組織は、二相を含む制限視野から得られた透過電子顕微鏡の回折図形が、一種類のBCC構造のパターンと各スポットに現れたサテライトのみであったことから、特定の結晶方位にナノスケールで規則的に配列し、一定量の格子歪みを伴う周期構造である。以下に、本発明について実施例の添付図を参照してさらに詳述する。

【0025】

【実施例】

実施例1

本実施例は、Ti-Cr-V系合金組成の検討のために実施したものである。水素吸蔵合金の試料は次のように

作成した。本実施例の試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鑄造したままのインゴットを空气中で粉碎し、活性化処理として、500℃、 10^{-4} torr真空引き+50atm水素加圧を4サイクル繰返し行った後、合金の水素吸蔵量と吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法(JIS H7201)に規定されている真空原点法で行ったものである。また透過電子顕微鏡観察はバルクの試料からイオンミリングで薄膜を作製した。

【0026】また、合金の構造解析は、透過電子顕微鏡と付属のEDX(エネルギー分散型X線回折)を用いて行った。さらに透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により*

*求めることが可能である。

【0027】リートベルト解析には、無機材質研究所泉博士の開発した解析ソフトRIETAN94を用いた。リートベルト解析では、平均としての相分率や結晶構造パラメータが精度よく得られるが、その解析のためには相当に確からしい結晶構造モデルが必要である。この透過電子顕微鏡法とリートベルト解析法の二つの手法の組み合わせは、互いの短所を補いあって、水素吸蔵合金の研究に限らず、新しいナノスケールでの構造制御による材料開発の有力な手掛かりとなると考えられる。

【0028】本実施例の合金は、前記製造方法でTi-Cr-V系合金を作成し、前記測定方法によって測定したものである。合金組成と各合金の格子定数および水素吸放出量の測定結果をまとめて表1に示す。

【0029】

【表1】

合 金	格子定数 (nm)	水素吸放出量 (H/M)
Ti ₅ Cr ₇₀ V ₂₅	0.2930	0.01
Ti ₁₁ Cr ₅₀ V ₃₀	0.2940	0.05
Ti ₂₀ Cr ₅₀ V ₃₀	0.3000	0.2
Ti ₃₀ Cr ₄₅ V ₂₅	0.3020	0.5
Ti ₃₅ Cr ₄₂ V ₂₅	0.3033	1
Ti ₃₅ Cr ₄₅ V ₂₀	0.3040	1.2
Ti ₄₂ Cr ₃₅ V ₂₅	0.3048	1.3
Ti ₅₀ Cr ₂₀ V ₂₁	0.3052	1.2
Ti ₅₅ Cr ₂₀ V ₁₄	0.3060	0.5
Ti ₆₄ Cr ₂₄ V ₁₂	0.3080	0.3
Ti ₇₀ Cr ₂₀ V ₁₀	0.3110	0.2

【0030】図3にTi-Cr-V合金の水素吸放出量と格子定数との関係を示す。この図で、横軸の格子定数平均値はスピノーダル分解によって形成される二相の見かけ上の格子定数であって、単相としたものではなく二相各々の格子定数を平均したものである。格子定数平均値が0.2950nm未満では、水素吸放出量が低く、0.2950nmより大きくなるにつれて水素吸放出量が増大して0.3040nm付近で極大値1.4H/Mをとり、その後は格子定数平均値が増大すると水素吸放出量は急激に減少する。この図から、一定量以上の水素吸放出量を得るためには、BCC相を構成するナノオーダーの二相の格子定数の平均値が0.2950nmから0.3060nmの範囲が最適である。

【0031】さらに、前記格子定数と成分との関係を把握するために、CrおよびTi含有量を種々変化させて格子定数を測定した。その結果を図4(a)および(b)に、成分と格子定数との関係で示す。図4(a)からCr量が増加すると格子定数は減少する傾向にあ

り、一方、図4(b)ではTi量の増加とともに、格子定数は増大する傾向にある。これらの図から、前記0.2950nmから0.3060nmの範囲の格子定数を与えるTi, Cr, Vの組成範囲は図4(a)および(b)の結果から、好ましい範囲は以下に示す通りである。

$5 < \text{Ti (at. \%)} < 60$ 、 $10 < \text{Cr (at. \%)} < 80$ 、 $10 < \text{V (at. \%)} < 80$

この時、合金中にBCC型とは異なる別のC14型結晶構造の相が重量分率で90%以上形成する範囲を除いている。

【0032】実施例2

本実施例は、Ti-Cr-V系合金の熱処理による特性制御方法の検討を行ったものである。本実施例では、合金の製造法および測定方法は実施例1と同様の方法によって行った。本実施例の合金組成はTi₂₅Cr₃₅V₄₀である。本実施例では、TiCrV合金を熱処理して、スピノーダル分解によって形成したナノオーダーの二相の

特性を制御した。

【0033】スピノーダル分解相を形成する熱処理後の変調構造波長は、その熱処理温度により変化する。この変調構造波長と熱処理温度との関係を図5に示す。この図から熱処理温度が上昇すると変調構造波長は減少し、生成相の成長が緩慢となることが分かる。この図から好ましい熱処理温度は700～1500℃である。

【0034】代表的な熱処理を施した合金の圧力-組成等温線を図2(a)に示す。この図で、40℃での熱処理有りの場合の水素吸蔵量は、約3.7wt%であり、熱処理無しのものでは、約3.1wt%である。次に、図2(a)に基づくプラト部平坦性の説明図を図2(b)に示す。この図で、プラト部平坦性ファクター S_f は、 $S_f = d(\ln Pd/Po)/d(H/M)$ で評価され、 S_f が小さい熱処理有りのものでは平坦性は顕著に向上している。

【0035】さらに、前記プラト部平坦性とナノオーダー組織の変調構造波長との関係を図6に示す。変調構造波長は熱処理温度を上げることにより減少し、これにより S_f は小さくプラト部は平坦化し、この熱処理により圧力-組成等温線のプラト部の平坦性が向上し、結果として、最大吸蔵量と放出量が増大している。

【0036】以上の説明から、変調構造波長を制御するためには、鑄造-凝固時の冷却速度、熱処理の温度と時間、焼入れの条件、時効熱処理の温度と時間などが要因として考えられ、最適なプラト部平坦性を得るためには、この熱処理の結果として与えられる第2相の波長を、好ましくは100nm以下に制御することが必要である。

【0037】実施例3

本実施例は、Ti-Cr-V系合金の熱処理によるスピノーダル分解により形成されるナノオーダーの微細組織の制御方法の検討のために実施したものである。本実施例では、合金の製造法および測定方法は実施例1と同様の方法によって行った。本実施例では、TiCrV合金の熱処理有無を比較して、スピノーダル分解によって形成したナノオーダーの二相の特性を制御した結果である。

【0038】図7に、小型アーク溶解で鑄造したままの材料と1200℃で2hr熱処理をした試料中に見られるナノオーダーの微細組織の透過電子顕微鏡写真を示す。図7(a)は鑄造したままで熱処理無しのもので、図7(b)は1200℃×2hr油冷(焼入れ)処理をしたナノオーダーの微細組織である。

【0039】図7(a)において、小型アーク溶解は、通常のアーク溶解より冷却速度は比較的大きいが、この鑄造-凝固のプロセスにおいても、スピノーダル分解を

起こし、比較的、波長の大きい変調構造が形成している。これを1200℃で溶体化した後、油冷することによりこの組織はさらに微細化し、変調構造の方位に対する依存性は小さくなっていることが分かる。

【0040】

【発明の効果】本発明では、BCC合金における、反応速度が遅く、活性化が困難で、かつ実用的な条件での放出特性が劣っている点を改善し、ナノオーダーに形成した二相により生じた界面は、高速拡散路として金属内部での水素原子の移動を速め、反応速度の改善や活性化の容易さにつながる。また界面近傍では二相間の整合歪により、水素化物の安定性が下がっていると考えられ、このことが水素放出特性の改善につながっていると考えられる。本発明は、これらの相乗効果により、BCC合金の水素放出特性を著しく改善できた。さらに、ナノオーダーで二相が分散しており、さらに二相界面が整合で特定の結晶方位に配列している場合、その界面と整合歪の影響領域の密度は、特性を顕著に向上すると考えられる。また、本発明では、均一に二相を分散させているため、歪みを局所化することなく、その界面は整合であるため、亀裂の起点にもなり難い。結果として、微粉化され難く、このことは耐久性を著しく向上すると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のTi-Cr-V系合金の組成範囲を示す図で、(a)三元系状態図での範囲、(b)各点の合金組成を示す図である。

【図2】本発明のTi-Cr-V系合金の40℃における熱処理有無での水素吸蔵および放出特性を示す図で、(a)水素吸放出特性、(b)プラト部平坦性の説明図である。

【図3】本発明のTi-Cr-V系合金の格子定数平均値と水素吸放出量の関係を示す図である。

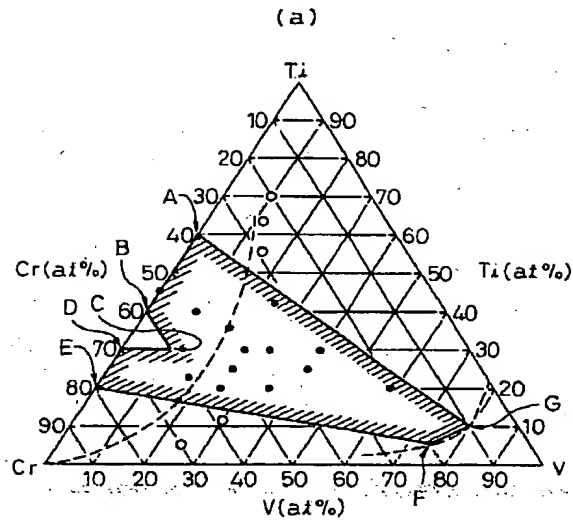
【図4】本発明のTi-Cr-V系合金の格子定数平均値と組成の関係を示す図で、(a)Cr(at.%)との関係、(b)Ti(at.%)との関係を示す図である。

【図5】本発明のTi-Cr-V系合金の熱処理温度と変調構造波長との関係を示す図である。

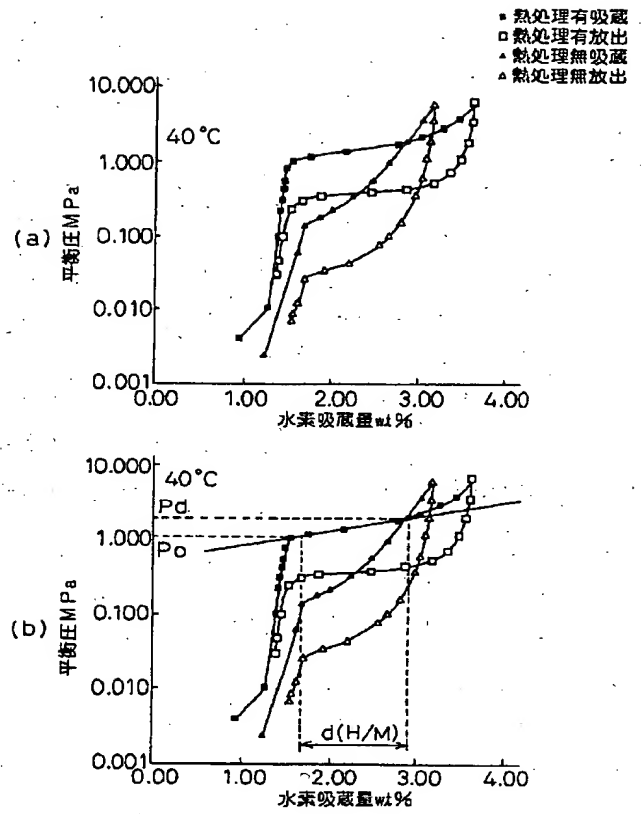
【図6】本発明のTi-Cr-V系合金の変調構造波長とプラト部平坦性ファクター S_f との関係を示す図である。

【図7】本発明のTi-Cr-V系合金の金属組織を示す透過電子顕微鏡写真で、(a)鑄造材、(b)熱処理材(1200℃×2hr油冷)である。

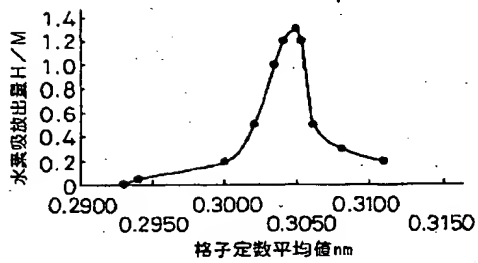
【圖1】



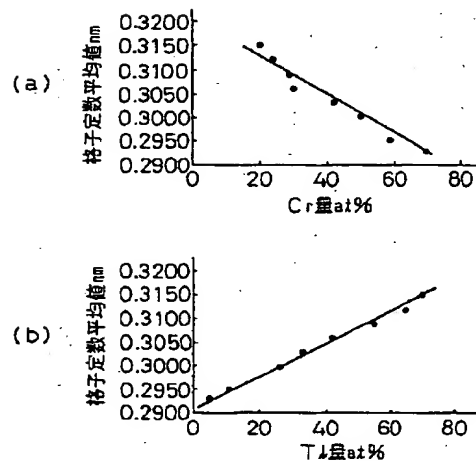
【圖2】



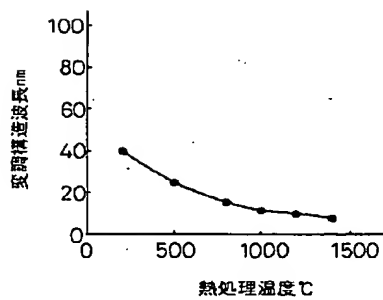
【圖3】



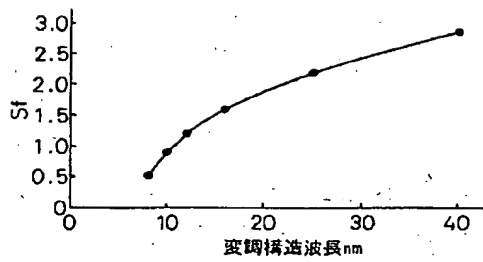
【圖4】



【圖5】



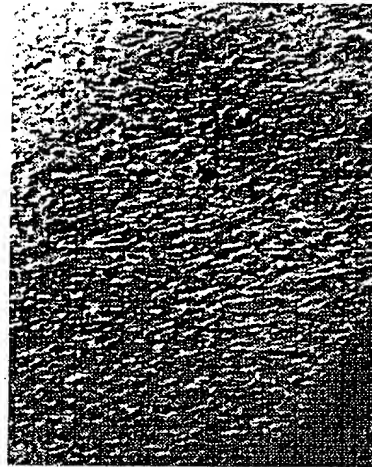
【図6】



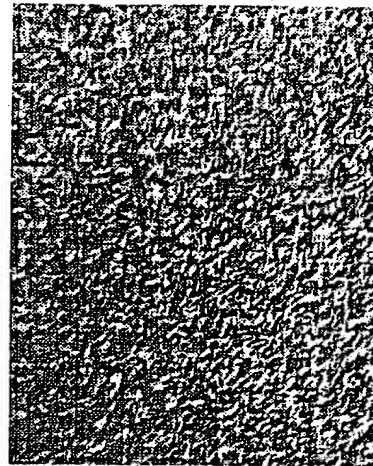
【図7】

図面代用写真

(a)



(b)



50nm

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 2 F 1/18
 // C 2 2 F 1/00

識別記号

6 4 1
 6 8 2
 6 9 1

F I

C 2 2 F 1/18
 1/00

H

6 4 1 A
 6 8 2
 6 9 1 B

(9)

特開平10-110225

692

691C

692Z

(72)発明者 秋葉 悦男

茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質

工学工業技術研究所内